

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-109413

(43)Date of publication of application : 25.04.1995

(51)Int.Cl.

C08L 69/00

C08L 67/04

(21)Application number : 05-258275

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 15.10.1993

(72)Inventor : KIDO TAKAYASU
YOSHIMURA MASAJI
YODA KAORU**(54) IRIDESCENT RESIN COMPOSITION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a resin composition which has iridescence, high flowability, a well balanced combination of thermal and mechanical properties, and little limitation on its applications by incorporating a specific lactic acid resin into an aromatic polycarbonate resin.

CONSTITUTION: This resin composition comprises an aromatic polycarbonate resin (A) and a lactic acid resin (B) consisting of poly(lactic acid) and/or a copolymer of lactic acid (derivative) with other hydroxycarboxylic acid. The amounts of the resins (A) and (B) are preferably 10-90wt.% and 90-10wt.%, respectively, from the standpoint of enhancing iridescence, and are preferably 50-90wt.% and 50-10wt.%, respectively, from the standpoint of thermal and mechanical properties.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-109413

(43) 公開日 平成7年(1995)4月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P R			
67/04	L P E			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-258275

(22) 出願日 平成5年(1993)10月15日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 木戸 敬恭

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 吉村 正司

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 依田 肇

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 真珠光沢を有する樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 真珠光沢を有する樹脂組成物を得る。

【構成】 芳香族ポリカーボネート樹脂と、ポリ乳酸および／または乳酸類とその他のヒドロキシカルボン酸との共重合体から成る樹脂組成物。

【効果】 高度の流動性およびバランスのよい熱的・機械的物性を具備しながら真珠光沢の付与ができ、従来の真珠光沢調樹脂のように用途が制限されず多方面への応用が可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香族ポリカーボネート樹脂と、ポリ乳酸および／または乳酸類とその他のヒドロキシカルボン酸との共重合体から成る樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、真珠光沢を有し、高度の流動性とバランスのよい熱的・機械的物性を具備する樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、毒性の強い真珠顔料を用いずに真珠光沢を示す樹脂組成物を得るには、熔融粘度が著しく異なり、かつ屈折率の異なる複数の透明樹脂を混合することが有効であると考えられている。特公昭47-16063公報に開示されているように、芳香族ポリカーボネート樹脂とアクリル系樹脂から成る組成物は真珠光沢を有する樹脂組成物を与える。しかしこの組成物は、芳香族ポリカーボネート樹脂の長所の一つである高い耐熱性が比較的大きく低下し、かつ短所である低い流動性があまり改善されないという難点がある。特開平2-284949公報には、耐熱性の低下を改善する目的でアクリル樹脂を特にメチルメタクリレートと α -メチルスチレンの共重合体とし、芳香族ポリカーボネート樹脂に配合して成る組成物が開示されている。しかしこの組成物は機械的物性に劣り、また流動性の低さもあまり改善されない。こうしたアクリル系樹脂の添加による組成物はいずれも、真珠光沢を付与するのに必要な添加量をかなり越えてアクリル系樹脂を添加しなければ流動性の向上が不十分であり、一方添加量が多くなると熱的・機械的物性が大きく低下する難点がある。このため該組成物は大型・薄肉の成形物が得にくく、用途が装飾品その他の雑貨類に制限されるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、真珠光沢を有し、高度の流動性とバランスのよい熱的・機械的物性を具備する、用途上の制限の少ない樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、芳香族ポリカーボネート樹脂に、アクリル系とは異なる特定構造の脂肪族ポリエステルを添加することにより上記目的を達成することを見だし、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂と、ポリ乳酸および／または乳酸類とその他のヒドロキシカルボン酸との共重合体（以下乳酸系樹脂と総称する）から成る、真珠光沢を有し、高度の流動性とバランスのよい熱的・機械的物性を具備する樹脂組成物に関するものである。

【0005】 本発明に使用する芳香族ポリカーボネート樹脂は、2価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液

法、熔融法などの公知の方法で反応させ、製造される物である。2価フェノールの代表的なものとしてはヒドロキノン、レゾルシノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。特にビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系が好ましく、なかでも通常ビスフェノールAと称される2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好適である。また、カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カルボニルエステルおよびハロホルメート等が挙げられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、2価フェノールのジハロホルメート等がある。ポリカーボネート樹脂の製造に際し、適当な分子量調節剤、分岐剤、その他の改質剤などの添加は差し支えない。また2価フェノール、カーボネート前駆体はいずれも単独あるいは2種以上で使用することができ、さらに得られたポリカーボネート樹脂を2種以上混合使用してもよい。本発明においては、ビスフェノールAを主原料とするポリカーボネート樹脂が良好な結果を与える。

【0006】 本発明における乳酸系樹脂の中で、ポリ乳酸は通常ラクタイドと呼ばれる乳酸の環状二量体から開環重合により合成され、その製造方法に関してはUSP 1,995,970、USP 2,362,511、USP 2,683,136に開示されている。また乳酸とその他のヒドロキシカルボン酸の共重合体は通常ラクタイドとヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体から開環重合により合成され、その製造法に関してはUSP 3,635,956、USP 3,797,499に開示されている。開環重合によらず直接脱水重縮合により乳酸系樹脂を製造する場合には、乳酸類と必要に応じて他のヒドロキシカルボン酸を好ましくは有機溶媒、特にフェニルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、特に好ましくは共沸により留出した溶媒から水を除き実質的に無水の状態にした溶媒を反応系に戻す方法によって重合することにより、本発明に適した重合度の乳酸系樹脂が得られる。原料の乳酸類としてはL-およびD-乳酸、またはその混合物、乳酸の二量体であるラクタイドのいずれも使用できる。また乳酸類と併用できる他のヒドロキシカルボン酸類としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などがあり、さらにヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、例えばグリコール酸の二量体であるグリコライドや6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルである ϵ -カプロラクトンを使用することもできる。乳酸系樹脂の製造に際し、適当な分子量調節剤、分岐剤、その他の改質剤などの添加は差し支えない。また乳酸類、および共重

合体成分としてのヒドロキシカルボン酸類はいずれも単独あるいは2種以上で使うことができ、さらに得られた乳酸系樹脂を2種以上混合使用してもよい。本発明においては乳酸類のみの重合体であるポリ乳酸が好適に用いられ、とりわけL-乳酸を主原料とするポリL-乳酸樹脂が好ましい。

【0007】本発明に用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂および乳酸系樹脂の分子量については特に制限がない。一般に芳香族ポリカーボネート樹脂は乳酸系樹脂よりもはるかに溶解粘度が高い。例えば芳香族ポリカーボネート樹脂が通常の射出成形に用いられる重量平均分子量5万程度のもので、乳酸系樹脂の重量平均分子量がその2倍の10万であっても、成型加工範囲の温度での溶解粘度は芳香族ポリカーボネート樹脂の方が約数十～数百倍も大きく、真珠光沢の発現や流動性改良の効果には支障が無い。従って乳酸系樹脂の分子量は大きい方が熱的・機械的物性の面から好ましく、具体的には重量平均分子量で3万以上のものが好適である。本発明の組成物においては、芳香族ポリカーボネート樹脂と乳酸系樹脂は任意の比率で用いられるが、本発明の特徴である真珠光沢をより良く発現させるためには前者が10～90重量%、後者が90～10重量%の比率が良好な結果を与える。更に熱的・機械的物性の面からは前者が50～90重量%、後者が50～10重量%の範囲が特に好適と言える。

【0008】上記組成物には、本発明の特性を損なわない範囲に於て各種エラストマー、可塑剤、顔料、安定剤、離型剤、難燃剤、その他の添加剤やフィラー類を目的や用途に応じて適宜使用することができる。本発明の樹脂組成物の製造方法については特に制限はなく、通常公知の方法を採用することができる。すなわち、芳香族ポリカーボネート樹脂、乳酸系樹脂およびその他必要とする成分を高速攪拌機等で均一混合した後、十分な混練能力のある一軸あるいは多軸の押出機、混合ロール、ニーダー、ブラベンダー等で熔融混練する方法等で製造できる。また両成分をクロロホルムやその他の適当な溶媒に溶解・膨潤させ機械的に、あるいは超音波などを用いて攪拌したのち、溶媒を蒸発せしめ濃縮する方法も有効である。

【0009】

【実施例】以下実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定される物ではない。また文中に「%」、「部」および「分子量」とあるのは、特に断わらない限り重量基準である。重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定し、ポリスチレン換算の値で示した。

実施例1～3

公表平4-504731号公報に開示する方法により製造した重量平均分子量11万のポリL-乳酸樹脂（以下「乳酸系樹脂1」と略称）およびポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製、パンライトL-1225）を表1に示す割合で配合

したのちタンブラーミキサーで十分に混合して、スクリー径37mm、L/D=32の二軸押出機にて、熔融温度250℃、スクリー回転数80rpmで熔融混合し、押出してペレット状の成形材料組成物を得た。上記の方法で得られた組成物を280～250℃に設定した射出成形機で試験片に成形し、それぞれの物性を測定した。結果を表1に示す。高度の流動性とバランスのよい物性を保ちながら、真珠光沢を付与することが可能であった。

【0010】実施例4

10 同じく重量平均分子量11万のポリDL-乳酸樹脂（以下「乳酸系樹脂2」と略称）を用いて同様に評価した。結果を表2に示す。この場合も、良好な結果が得られた。

実施例5

同じくL-乳酸80部とグリコール酸20部よりなる重量平均分子量10万の共重合体樹脂（以下「乳酸系樹脂3」と略称）を用いて同様に評価した。結果を表2に示す。この場合も、良好な結果が得られた。

実施例6

20 同じくL-乳酸80部と6-ヒドロキシカプロン酸20部よりなる重量平均分子量10万の共重合体樹脂（以下「乳酸系樹脂4」と略称）を用いて同様に評価した。結果を表2に示す。この場合も、良好な結果が得られた。

【0011】比較例1～3

実施例1～6で用いた乳酸系樹脂1～4の代わりに、高流動タイプのアクリル系樹脂（クラレ（株）製、パラペットGF1000、以下「アクリル系樹脂1」と略称）を用いて同様に評価した。結果を表3に示す。この場合、アクリル系樹脂1の添加量が少なれば流動性の改善効果に乏しく、また多くすると衝撃値や引張破断強度、引張破断伸び、熱変形温度などに劣るため好ましくない。

比較例4～6

実施例1～6で用いた乳酸系樹脂1～4の代わりに、高流動タイプのスチレン-アクリル共重合樹脂（ダイセル化学工業（株）製、セビアンMAS30、以下「アクリル系樹脂2」と略称）を用いて同様に評価した。結果を表4に示す。この場合、アクリル系樹脂2の添加量が少なれば真珠光沢の発現効果や流動性改善効果に乏しく、また多くすると衝撃値や引張破断強度、引張破断伸び、熱変形温度などに劣るため好ましくない。

40 比較例7

ポリカーボネート樹脂単体で同様の評価を行った結果である。結果を表4に示す。

【0012】以上の実施例、比較例の中で、各物性は以下の要領で評価した。

（1）アイソッド衝撃試験（衝撃値）

JIS-K7110に準拠した。

（2）引張試験（引張破断強度、破断伸び）

JIS-K7113に準拠した。

（3）曲げ試験（曲げ弾性率、曲げ降伏強度）

50 JIS-K7113に準拠した。

(4) 熱変形温度

JIS-K7207 に準拠した。

(5) スパイラルフロー流動長

アルキメデス型スパイラル金型（流動厚さ1mm、流動幅10mm）を用い、樹脂温度280℃、金型温度100℃の条件で流動長を測定した。また、流動長が同じ射出圧力での芳香族ポリカーボネート樹脂単体の流動長の3倍以上となる場合を流動性改良効果が大、2～3倍の場合を小、*

表1

		実 施 例		
		1	2	3
重量部	乳酸系樹脂1	10	30	50
	ポリカーボネート樹脂	90	70	50
	アイソッド衝撃値 (kgf-cm/cm)	13	7	5
	引張破断強度 (kgf/cm ²)	730	715	700
	引張破断伸度 (%)	110	130	130
	曲げ降伏強度 (kgf/cm ²)	900	910	915
	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	25100	26900	27200
	熱変形温度 (℃)	134	128	121
	スパイラルフロー流動長(mm)			
	射出圧力 500kgf/cm ²	74.5	150以上	150以上
	750kgf/cm ²	112.3	—	—
	流動性改良効果	大	大	大
	真珠光沢	あり	あり	あり

* 2倍以下を改良不十分として格付けした。

(6) 真珠光沢

目視により判定した。ここでは、明確な真珠光沢を示すものを真珠光沢ありとし、以下、不十分なもの、真珠光沢を示さないものの3段階に格付けした。

【0013】

【表1】

【0014】

【表2】

表 2

		実 施 例		
		4	5	6
重 量 部	乳酸系樹脂 2	10	10	10
	乳酸系樹脂 3			
	乳酸系樹脂 4	90	90	90
	ポリカーボネート樹脂			
	アイソッド衝撃値 (kgf-cm/cm)	14	13	13
	引張破断強度 (kgf/cm ²)	740	720	720
	引張破断伸度 (%)	110	115	110
	曲げ降伏強度 (kgf/cm ²)	907	913	905
	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	25000	25700	25500
	熱変形温度 (℃)	134	133	133
	スパイラルフロー流動長(mm)			
	射出圧力 500kgf/cm ²	76.3	77.2	80.5
	750kgf/cm ²	115.2	116.3	120.4
	流動性改良効果	大	大	大
	真珠光沢	あり	あり	あり

【0015】

* * 【表 3】

表 3

		比 較 例		
		1	2	3
重 量 部	アクリル系樹脂 1	10	30	50
	ポリカーボネート樹脂	90	70	50
	アイソッド衝撃値 (kgf-cm/cm)	9	5	2
	引張破断強度 (kgf/cm ²)	740	700	560
	引張破断伸度 (%)	100	100	65
	曲げ降伏強度 (kgf/cm ²)	920	950	970
	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	24100	26200	27000
	熱変形温度 (℃)	130	124	104
	スパイラルフロー流動長(mm)			
	射出圧力 500kgf/cm ²	28.8	46.8	65.2
	750kgf/cm ²			
	流動性改良効果	不十分	小	大
	真珠光沢	あり	あり	あり

【0016】

【表 4】

表 4

		比較例			
		4	5	6	7
重量部	アクリル系樹脂 2	10	30	50	
	ポリカーボネート樹脂	90	70	50	100
	アイソッド衝撃値 (kgf-cm/cm)	5	2	2	90
	引張破断強度 (kgf/cm ²)	720	560	450	760
	引張破断伸度 (%)	100	83	60	110
	曲げ降伏強度 (kgf/cm ²)	920	980	985	900
	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	24500	27600	28200	22800
	熱変形温度 (℃)	133	125	108	135
	スパイラルフロー流動長 (mm)				
	射出圧力 500kgf/cm ²	33.6	58.6	85.4	19.8
	750kgf/cm ²	51.3	—	—	34.0
	流動性改良効果	不十分	小	大	—
	真珠光沢	なし	不十分	あり	—

【0017】

【発明の効果】本発明の真珠光沢を有する樹脂組成物は、高度の流動性およびバランスのよい熱的・機械的物

性を具備しながら真珠光沢の付与ができ、従来の真珠光沢調樹脂のように用途が制限されず多方面への応用が可能である。